

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコト* (参考)
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	2 H 0 9 0
36/02		36/02	4 J 0 1 1
G 0 2 F 1/1337	5 2 0	G 0 2 F 1/1337	5 2 0 4 J 1 0 0

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11－228464	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
(22) 出願日	平成11年 8 月12日 (1999. 8. 12)	(72) 発明者	村井 秀哉 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	中田 大作 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
		(74) 代理人	100096231 弁理士 稲垣 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜の製造方法及び液晶表示装置

(57) 【要約】
【課題】 高温、長時間の加熱前処理工程が不用であり、生産性に優れるとともに、耐熱性等の配向安定性にも優れる液晶配向膜の製造方法を提供する。
【解決手段】 モノマーに異方的な光を照射して重合させる。また、モノマーの低沸点溶媒からなる溶液を基板に塗布した後、異方的な光を照射してモノマーを重合させる。このようなモノマー、オリゴマとして、アクリレート基またはメタクリレート基を有するモノマーを使用する。モノマーを基板に塗布し、UVを照射して高分子配向膜とする。モノマー等は液体も多く、そのまま基板に塗布することができる。モノマーが固体のものにおいても、高分子材料よりも一般に溶解性に優れるため、沸点の低い溶媒を使用することができ、従来法で必要とされた、高温、長時間の加熱前処理工程は不用となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノマーまたはオリゴマに異方的な光を照射して反応させることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項2】 モノマーまたはオリゴマと低沸点溶媒からなる溶液を基板に塗布した後、異方的な光を照射してモノマーまたはオリゴマを反応させることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項3】 モノマーまたはオリゴマと低沸点溶媒からなる溶液を基板に塗布した後、低沸点溶媒が残存する状態で異方的な光を照射してモノマーまたはオリゴマを反応させることを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項4】 モノマーまたはオリゴマが、アクリレート基またはメタクリレート基を有するモノマーまたはオリ

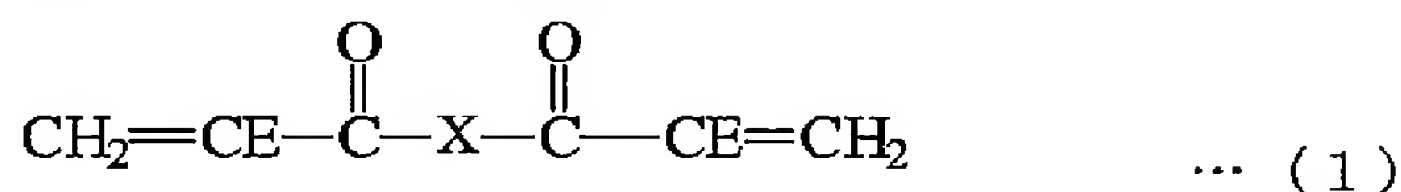
ゴマであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項5】 モノマーまたはオリゴマが、1分子内に2以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

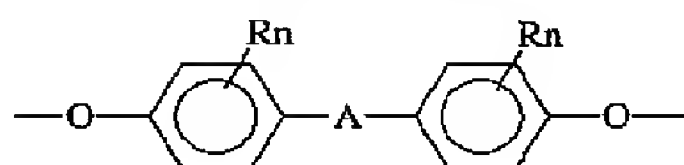
【請求項6】 モノマーまたはオリゴマが、ビニル基を有するモノマーまたはオリゴマであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項7】 モノマーが下記式(1)で表される化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

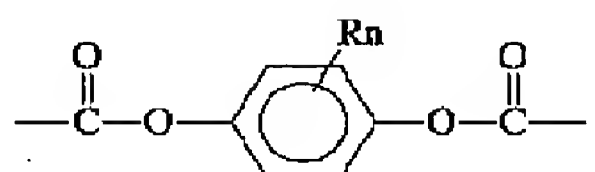
【化1】



(ここで、Eは、-Hまたは-CH₃を、Xは、

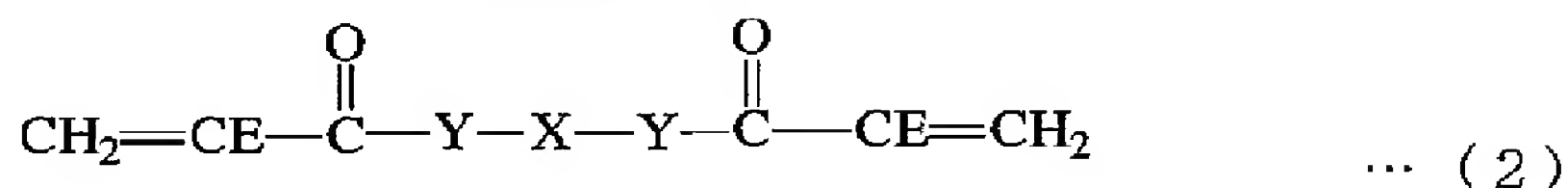


を表す。Aは直接結合、-O-、-CO-、-OCO-、-COO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C(C_nH_{2n+1})=C

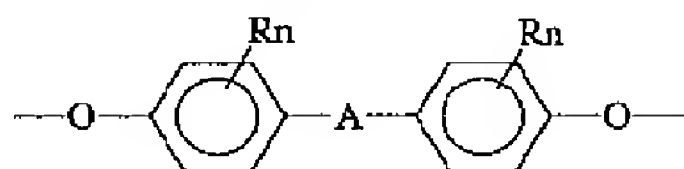


のいずれかを、Rはアルキル鎖(nは0から4のいずれかの整数または小数)または-Fを表す)。

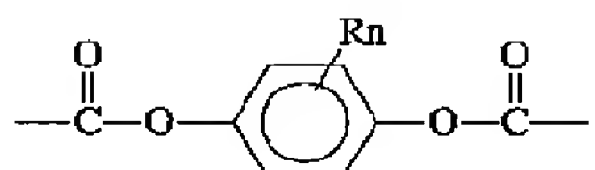
【請求項8】 モノマーが下記式(2)で表される化合



(ここで、Eは、-Hまたは-CH₃を、Xは、



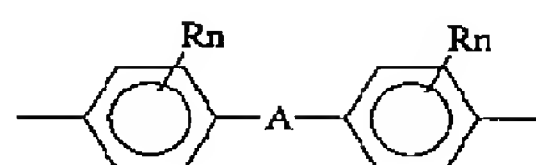
を表す。Aは直接結合、-O-、-CO-、-OCO-、-COO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C(C_nH_{2n+1})=C



のいずれかを、Rはアルキル鎖(nは0から4のいずれかの整数)または-Fを表す。Yは、-(CH₂)_n-、-(CH₂)_n-O-、-O-(CH₂)_n- (nは1以上の整数)のいずれかを表す)。

【請求項9】 異方的な光が紫外光であることを特徴と

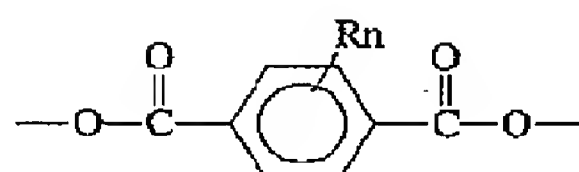
【化2】



または

(C_nH_{2n+1})-、

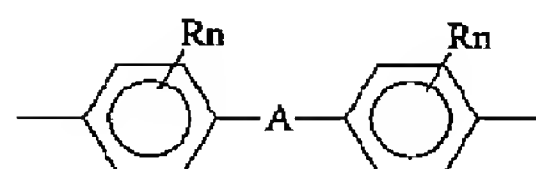
【化3】



物である請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【化4】

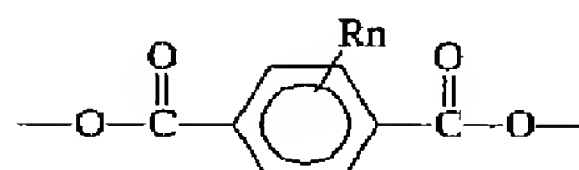
【化5】



または

(C_nH_{2n+1})-、

【化6】



する請求項1～8のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項10】 異方的な光が直線偏光、部分偏光、斜め照射光のいずれかであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の製造方法で作製した液晶配向膜を含む液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶配向膜の製造方法に関し、特に光を照射して液晶配向能を付与する液晶配向膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、表示装置として広く使用されている液晶ディスプレイ(LCD)では、基板界面で液晶分子を一方向に配向させる必要があり、基板と液晶層の間には、液晶分子を一方向に配向させる配向膜が設けられている。配向膜の製造方法として現在広く使用されている方法は、ポリイミド等の高分子の表面を、レーヨン布、ナイロン布等で機械的に擦るラビング法である。しかし、ラビング法は、機械的に高分子の表面を擦る技術であるため、ラビング時に微小なゴミが発生する、摩擦による静電気の発生等によりTFT等のアクティブ素子が破壊される、広い範囲にわたりムラなく均一に配向させることが難しい等の問題がある。

【0003】ラビング法のこのような欠点を克服する配向膜の製造方法として、光を用いた非接触型の液晶配向膜の製造方法が知られている。光を用いた液晶配向膜の製造方法として、NATURE 351、p. 49 (1991)や特開平2-277025に開示されたアゾ染料等の異方性吸収分子を用いる方法、Proc. IDRC 94 p. 213に開示されたポリイミドを用いる方法、Jpn. J. Appl. Phys., 31, p. 2155 (1992)や特開平5-232473に開示された光反応性基を側鎖に有する高分子を用いる方法等が知られている。

【0004】特開平2-277025に開示されたアゾ染料等の異方性吸収分子を用いる方法では、アゾ染料等の異方性吸収分子とポリイミドを含む混合溶液を基板に塗布し、溶媒を除去して薄膜とした後に、偏光レーザー光を照射することにより、異方性を有する配向膜を得ている(例10等)。Proc. IDRC 94 p. 213に開示されたポリイミドを用いる方法では、通常ラビング用配向膜として使用される基板上のポリイミド薄膜に、偏光を照射することにより異方性を有する配向膜を得ている。特開平5-232473に開示された光反応性基を側鎖に有する高分子を用いる方法では、光二量化反応を生じる側鎖を有するポリビニルシンナメート等の側鎖型高分子の溶液を基板に塗布し、溶媒を除去して薄膜とした後に、偏光を照射することにより異方性を有する配向膜を得ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した従来の配向膜の製造方法には以下のような問題がある。これらの製造方法で使用する配向膜は固体の高分子

材料であり、基板表面に高分子の薄膜を作製するために、事前に高分子を適当な溶媒に溶解し希薄溶液とした後、基板に塗布し、基板上に薄膜を製造する必要がある。しかし、これらの高分子を溶解させるためには一般に高沸点の溶媒が必要であり、配向膜溶液の塗布後、溶媒を除去するために高温、長時間の加熱前処理工程が必要である。

【0006】特開平2-277025、Proc. IDRC 94 p. 213に開示された方法ではポリイミドを使用しているが、ポリイミドがポリアミック酸型の場合には、イミド化反応のために200℃近い高温、1時間近い焼成工程が必要となる。また、可溶性ポリイミドの場合にも、NMP(N-メチルピロリドン、沸点202℃)等の高沸点溶媒にしかポリイミドは溶解しないため、薄膜作製に使用する溶媒除去のために、従来のラビング法と同様、高温、長時間の加熱前処理工程が必要とされる。また、ポリビニルシンナメート等光反応性基を側鎖に有する高分子を用いる方法においても、嵩高い側鎖を有する高分子を溶解するためには、メチルセルソルブアセテート(沸点145℃)等の高沸点溶媒を使用しなければならず、やはり高温加熱前処理工程が不可欠である。

【0007】また、従来の液晶配向膜の製造方法で得られる配向膜は、配向安定性においても問題がある。アゾ染料等の異方性吸収分子を用いる方法では、アゾ化合物が光によって異性化反応を生じるため、偏光照射により生じた配向異方性は不安定であり、その後の光の照射により異方性が低下するという問題がある。また、アゾ染料等の異方性吸収分子は、ポリイミド中に低分子の状態で存在していると考えられ、液晶セル作製後にこのような異方性吸収分子が液晶層に溶解し、LCDの特性劣化の原因になるという問題がある。

【0008】ポリイミドを用いる方法では、UV光によるポリイミド鎖の分解反応により配向異方性が生じていると考えられるが、ポリイミドは安定性が高く、反応性の低い高分子であるため、異方性発現のためには長い時間UVを照射することが必要とされる。一方、このような長時間のUV照射によるポリイミド鎖の劣化により、作製したLCDの信頼性に問題が生じることが考えられる。

【0009】ポリビニルシンナメート等光反応性基を側鎖に有する高分子を用いる方法においては、側鎖は二量化反応で安定化するものの、主鎖がフレキシブルな一重炭素結合鎖のみからなっているため、十分な耐熱性が得られない。特に、上下基板の固定に熱硬化性樹脂を使用する場合には、熱硬化性樹脂の硬化に、160℃程度の高温加熱処理工程を行うため、この加熱工程において液晶配向能が保持できないという問題がある。また、ポリビニルシンナメートも光異性化反応を生じるため、未反応のシンナメート基が残っていると、光異性化反応にと

もなう配向の不安定性という問題がある。さらに、側鎖に光反応性を有する高分子の種類は著しく限定されるという問題もある。

【0010】本発明の目的は、上記問題を回避し、高温、長時間の加熱前処理工程が不用であり、生産性に優れるとともに、耐熱性等の配向安定性にも優れる液晶配向膜の製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶配向膜の製造方法は、モノマーまたはオリゴマに異方的な光を照射して反応させることを特徴とする。また、本発明の液晶配向膜の製造方法は、モノマーまたはオリゴマと低沸点溶媒からなる溶液を基板に塗布した後、異方的な光を照射してモノマーを反応させることを特徴とする。このようなモノマー、オリゴマとして、特に、アクリレート基またはメタクリレート基を有するモノマーまたはオリゴマ、1分子内に2以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有するモノマー等を好ましく使用することができる。ビニル基を有するモノマーまたはオリゴマも用いることができる。

【0012】本発明の液晶配向膜の製造方法では、従来の高分子（ポリマー）溶液を基板に塗布する配向膜と異なり、モノマーを基板に塗布し、UVを照射して高分子配向膜とする。高分子は一般に固体であるが、モノマー等は液体も多く、そのまま基板に塗布することができる。この場合には、溶媒を使用しないため、従来の液晶配向膜の作製方法において不可欠であったポリイミド焼成、溶媒除去等のための加熱前処理工程は不用である。

【0013】また、モノマーの中には分子量が大きい等の理由から、室温で固体のものもあるが、このような固体状モノマーにおいても、高分子よりも一般に溶解性に優れるため、沸点の低い溶媒を使用することができる。沸点の低い溶媒を使用することにより、従来法で必要とされた、高温、長時間の加熱前処理工程は不用となり、生産性が向上する。

【0014】また、固体のモノマー等を溶液とし、基板に塗布した場合においては、溶媒が完全になくなるとモノマー固体の析出や結晶化が生じ、うまく基板上に薄膜が作製できないことになる。したがって、モノマーが固体である場合には、塗布時の溶媒が残存する状態で光を照射し、モノマーを反応させることが望ましい。この点からは、融点が100℃近くあり、室温ではある程度揮発しにくい溶媒が望ましく、ガラス基板等に対する濡れ性が優れるという点からもトルエン等の溶媒が望ましい。なお、配向膜は、通常数十nmから百nm程度と薄いため、沸点が100℃程度の溶媒であっても、加熱前処理工程を不用とすることができる。

【0015】固体のポリマーにおいては、反応部位がポリマーで連結され、ポリマー鎖の動きが悪いため、反応に時間がかかるのに対して、モノマーは個々の分子が連

結されていないため分子運動が容易であり、短時間で反応が生じるという利点もある。また、アクリレート基、メタクリレート基は光に対する反応性が高いため、アクリレート基、メタクリレート基を有するモノマーを使用することにより、少ないUV照射量、短いUV照射時間で良好な配向膜を得ることができる。

【0016】また、多官能アクリレート基を有するモノマー等を使用した場合には、光照射後の重合反応により強固な網目構造を生じるため、高い耐熱性を有し、経時的な変化のない安定な配向膜が得られる。

【0017】さらに、従来の高分子を使用する配向膜では、側鎖に特殊な構造を必要とする等のため、化合物の選択の幅が著しく限定されるのに対して、モノマー等を使用する本発明においては化合物の選択の幅は大きい。特に、アクリレートモノマー、ビニルモノマー等は広く紫外線硬化樹脂として使用されているものであり、各種の分子構造のモノマーを入手することができるとともに、合成手法も広く知られ合成することも容易である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の液晶配向膜の製造方法で使用する「モノマー」とは、高分子（ポリマー）の前駆体である一つの繰り返し単位からなる化合物をいう。例えば、ポリメチルメタクリレートに対するメチルメタクリレートのごときものである。通常、ポリマーは数千から数万以上の大きな分子量を有するのに対して、モノマーは分子量が数十から数百とかなり小さい。したがって、低沸点溶媒を含む多くの溶媒に溶解する。

【0019】「オリゴマ」とは、複数のモノマーが化学結合しているものであり、結合している繰り返し単位の数は、数個から十個程度である。オリゴマはモノマーよりも大きい、ポリマーよりはかなり小さく、可溶性が大きい。したがって、モノマーと同様の低沸点溶媒に溶解する。

【0020】本発明の液晶配向膜の製造方法で 사용되는モノマー、オリゴマそれ自身が、液体等であり、基板等に塗布できるものであるか、低沸点溶媒に溶解し、基板に塗布できるものであることが必要がある。また、本発明の液晶配向膜の製造方法で使用するモノマー、オリゴマは、異方的な光を照射して重合させることのできるものでなければならない。このようなモノマー、オリゴマとして、アクリレート基またはメタクリレート基を有するモノマーまたはオリゴマを挙げることができる。特に、耐熱性等の熱安定性の点からは、重合後網目構造を生成する、1分子内に2以上のアクリレート基またはメタクリレート基を有するモノマーまたはオリゴマが望ましい。

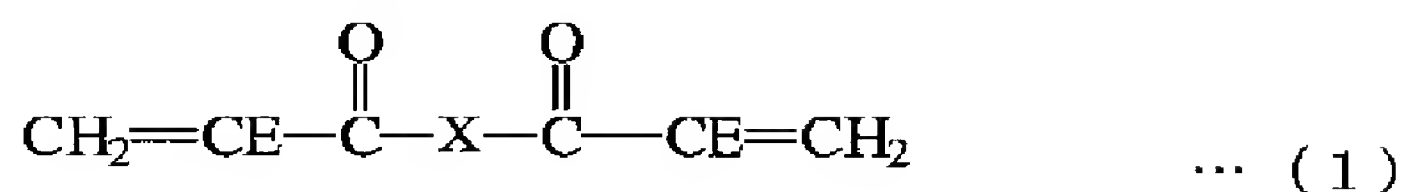
【0021】本発明で利用されるアクリレート基またはメタクリレート基を有するモノマーまたはオリゴマとして、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、2-シアノ

エチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボニルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート等の単官能アクリレート化合物、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、モルホリンメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート等の単官能メタクリレート化合物も使用することができるが、反応後安定な網目構造を作製する点からは、4, 4'-ビスアクリロイルオキシビフェニル、4, 4'-ビフェニルジアクリレート、ジエチルスチルベストロールジアクリレート、1, 4-ビスアクリロイルオキシベンゼン、4, 4'-ビスアクリロイルオキシジフェニルエーテル、4, 4'-ビスアクリロイルオキシジフェニルメタン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-アクリロイルオキシエチル]-2, 4, 8, 10-テトラスピロ[5, 5]ウンデカン、 α , α' -ビス[4-アクリロイルオキシフェニル]-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ビスアクリロイルオキシテトラフルオロベンゼン、4, 4'-ビスアクリロイルオキシオクタフルオロビフェニル、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、グリセロールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレン

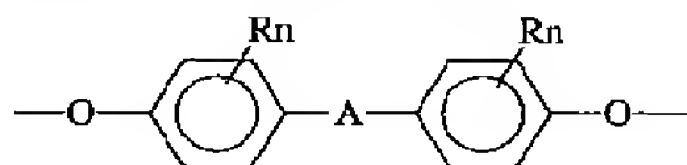
グリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、4, 4'-ジアクリロイルオキシスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジメチルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジエチルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジプロピルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジブチルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジペンチルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジヘキシルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジフルオロスチルベン、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタンジオール-1, 5-ジアクリレート、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル-1, 3-ジアクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマー等の2官能、多官能アクリレート化合物、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレートグリセロールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタンジオール-1, 5-ジメタクリレート、ウレタンメタクリレートオリゴマー等の2官能、多官能メタクリレート化合物等がある。さらにフッ素元素を含マトリックス樹脂前駆体として、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタンジオール-1, 5-ジアクリレート、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル-1, 3-ジアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、フッ素含有ウレタンアクリレートオリゴマー等を含む化合物も挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】異方的な光を照射して重合させるためには、光の吸収特性が大きいとともに、吸光特性に異方性を有することが望ましく、また液晶材料が一般にベンゼ

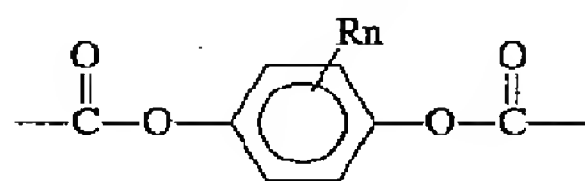
ン環が連なった構造を有するものが望ましいことから、これに類似する下記式(1)で表されるモノマーまたは下記式(2)で表されるモノマーが望ましい。



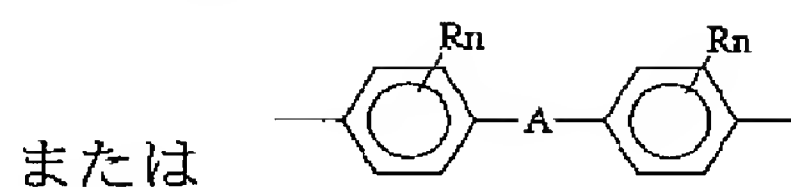
(ここで、Eは、 $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ を、Xは、



を表す。Aは直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})=\text{C}$

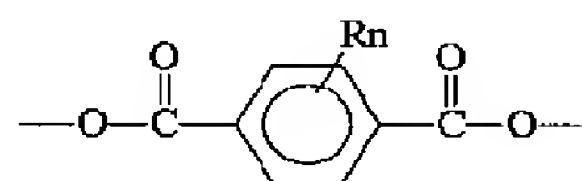


【化8】

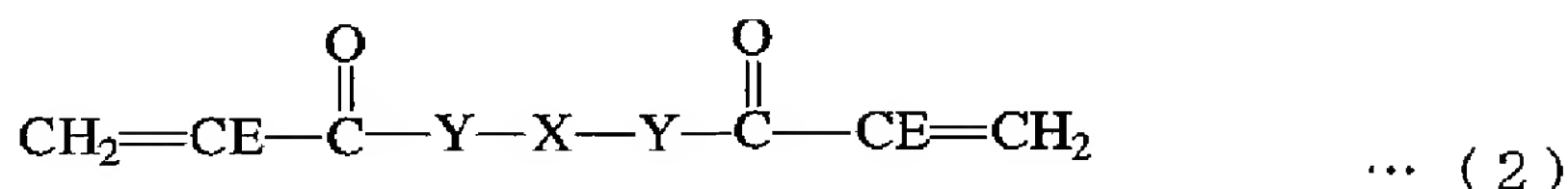


($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) $-\text{}$ 、

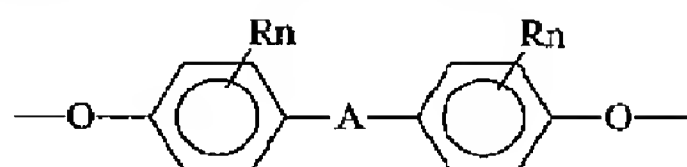
【化9】



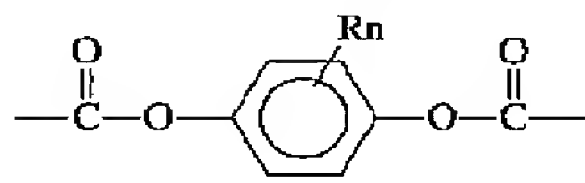
のいずれかを、Rはアルキル鎖(nは0から4のいずれかの整数)または $-\text{F}$ を表す)。



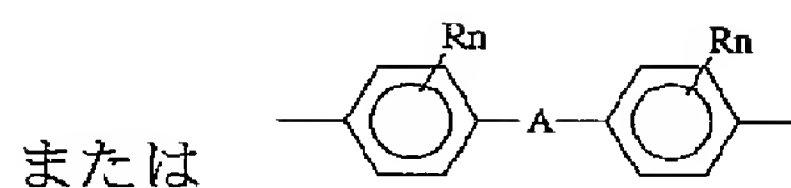
(ここで、Eは、 $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ を、Xは、



を表す。Aは直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})=\text{C}$

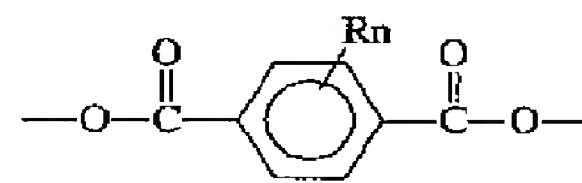


【化11】



($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) $-\text{}$ 、

【化12】



のいずれかを、Rはアルキル鎖(nは0から4のいずれかの整数または小数)または $-\text{F}$ を表す。Yは、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ (nは1以上の整数)のいずれかを表す)。

【0025】上記構造のモノマーの一部は、液晶性を有するモノマーである。液晶を配向させるという配向膜の性質から、モノマーが液晶性を有する液晶性モノマーも本発明には望ましい。

【0026】モノマー、オリゴマは単独で利用することもできるし、二種類以上を混合することもできる。照射後の配向膜の安定性等から、モノマー混合物は、少なくとも1種類の多官能性の化合物を含有していることが好ましい。

【0027】モノマー等には、光重合開始剤を添加することもできる。光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサゾン系等があり、例えば、カンファーキノン、5, 7-ヨ-

ドー3-ブトキシ-6-フルオレン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、4-フェニルベンゾフェノン、2-クロロチオキサゾン、2-メチルチオキサゾン等およびこれらの化合物の誘導体がある。

【0028】また、必要に応じてメチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、光増感色素等の光開始助剤を添加することができ、これにより広範囲の波長の光を反応に使用することができる。

【0029】本発明の液晶配向膜の製造方法では、モノマー、オリゴマが固体である場合、液体であっても薄膜作製のためには粘度が高過ぎる場合等基板への塗布が困難な場合には、低沸点溶媒を使用する。本発明にいう低沸点溶媒は、従来の配向膜等で使用されるNMP等の高沸点溶媒に対する溶媒をいい、必ずしも沸点が室温近傍である必要はなく、沸点が100℃程度の溶媒も本発明

にいう低沸点溶媒に含まれる。本発明で使用する低沸点溶媒としては、アセトン（沸点56.3℃）、アセトニトリル（81.6℃）、ベンゼン（80.1℃）、クロロホルム（61.2℃）、四塩化炭素（76.8℃）、エタノール（78.5℃）、メタノール（64.7℃）、酢酸メチル（57.8℃）、酢酸エチル（77℃）、酢酸イソプロピル（101.6℃）、ヘキサン（68.6℃）、イソプロピルエーテル（68℃）、メタノール（64.7℃）、塩化メチレン（40.0℃）、メチルエチルケトン（79.6℃）、テトラヒドロフラン（66℃）、トルエン（110.6℃）、キシレン（138.4℃）、イソプロパノール（82.3℃）、n-プロパノール（97.8℃）、イソブタノール（107.9℃）、エチルエーテル（35℃）等を挙げることができる。

【0030】配向膜作製のための溶媒としては基板に対する濡れ性の良いものが望ましい。また、このため事前にカップリング剤等の表面処理剤を用いて、基板表面を処理しておくことも可能である。

【0031】モノマー等が固体であり溶媒を用いて基板に塗布した場合においては、溶媒がなくなると固体の析出、結晶化等が生じ、うまく基板上に薄膜が作製できない場合もある。そこで、モノマーが固体である場合には、塗布時の溶媒が残存する状態で光を照射し、モノマーを反応させることが望ましい。この点からは、融点が100℃近くあり、室温でもある程度揮発して行かない溶媒が望ましい。ガラス基板等に対する濡れ性が優れるという点からもトルエン等の溶媒が望ましい。

【0032】基板へのモノマーまたはモノマー溶液の塗布は、スピンコート法のほか、印刷法等を使用することができる。

【0033】本発明の液晶配向膜の製造方法においては、異方的な光を照射してモノマー、オリゴマに液晶配向能を付与することを特徴とする。このような異方的な光として偏光を挙げることができる。偏光には、直線偏光のほか部分偏光も含む。また、自然光等の非偏光であっても、斜め方向（基板法線方向以外）から照射することによって、偏光面とその垂直方向の照射強度が異なることになり、結果的に部分偏光を照射した場合と同様の効果を有することになる。したがって、本発明はこのような非偏光の斜め照射も含む。また、直線偏光、部分偏光の照射が、斜め方向からの照射であってもよい。これにより液晶の配向に、プレティルト角を付与することができる。斜め方向からの照射、2回以上の照射等であってもよく、フォトマスク等の光遮蔽膜を使用し、任意のパターンを形成することもできる。特に斜め方向からの照射や、2回照射は本発明の他の液晶表示装置に必要なプレティルト角の発生に有効である。

【0034】本発明は、光の干渉性を利用してミクロな不均一構造を作製するわけではないため、光がレーザー

のような干渉性を有するものである必要は特に無く、通常使用される安価な光源が利用でき、また、複数の光の同時照射の必要性も無い。

【0035】照射光の波長は、モノマー等の吸収がある領域（開始剤を添加した系においては、モノマーまたは開始剤の吸収がある領域）のものが望ましく、一般に紫外光が望ましい。このような光を発生する光源として、超高圧、高圧、低圧等の水銀ランプ、キセノンランプ、波長範囲の狭いエキシマランプ等のUVランプ、KrF、ArF等の紫外光レーザー光源、可視光または赤外線レーザー光線を非線形素子等を用いて高調波に変換し、紫外光としたもの等を用いることができる。

【0036】偏光は、上記の光源からの光を、偏光フィルム、偏光プリズム、積層した石英基板入射角に対してブルースター角で配置した積層型偏光板を透過させる、偏光レーザー光を使用する等により得ることができる。

【0037】本発明の配向膜の製造方法において、異方的な光を照射することによりモノマー、オリゴマに生じる反応は、主にはアクリレート基、メタクリレート基等の縮合反応による重合反応であると考えられる。しかし、紫外光は高エネルギーであるため、ベンゼン環等他の部位における反応が生じることも考えられる。液晶配向能を付与する反応であれば、本発明にいう「反応」は、このような反応をも含む。また、光照射時の雰囲気は、光照射により発生するラジカルの安定性の点からは、窒素雰囲気下が望ましいが、大気中等の酸素雰囲気下であってもよい。

【0038】本発明の液晶配向膜を使用した液晶表示装置の1例を図1に示す。図1は、ツイステッド、ネマティック（TN）型の液晶表示装置であるが、本発明はTN型に限られるものではなく、STN型、横電界型（IPS）、強誘電液晶等いずれにも用いることができるものである。

【0039】本発明の液晶配向膜を使用した液晶表示装置としては、電極22、32、本発明の配向膜21、31を付加した上下の基板、23、33間に液晶材料11が挟持されている。TN型では、液晶材料11は、配向膜21、31により、90°に近いねじれを有するよう処理されている。

【0040】本発明の液晶表示装置は、各画素が単一領域からなっているものであってもよいが、各画素が配向方向の異なる複数の領域に分割された画素分割型のものであってもよい。このような画素分割型のものとして、2分割、4分割等が挙げられる。

【0041】本発明の液晶表示装置の液晶層は、液晶材料のみからなるものであってもよいが、液晶のねじれ方向を規定するカイラル剤を含むもの、ポリマー固体やポリマーネットワーク等を含むものであってもよい。

【0042】本発明の液晶表示装置において両側の電極に電圧を印加する方法としては、一定の電圧を印加する

スタティック駆動でもよいし、変化する電圧を印加するダイナミック駆動でもよい。また、ダイナミック駆動は、単純マトリックスのものであってもよいし、TF-T、MIM等のアクティブマトリックスのものであってもよい。

【0043】また、透過型の液晶表示装置に基づいて説明したが、本発明の液晶表示装置は透過型に限定されるものではなく、反射型等であってもよい。この場合には、一方の基板は透明である必要はなく、基板が不透明である場合、基板が鏡面その他の反射面である場合、基板が電極を兼ねている場合等も本発明の液晶表示装置に含まれる。

【0044】

【実施例】次に、本発明の実施例を用いて詳細に説明する。

(参考例1) アルゴンガス雰囲気下、リチウムアルミニウムハイドライド3.3gを含むテトラヒドロフラン懸濁液に、デソキシアニソイン(アルドリッチ製)3gを含むテトラヒドロフラン溶液30mlを室温下、2時間かけて滴下した。3時間の沸点還流後、酢酸エチル30mlを添加し、余分な還元剤を失活させた。メタノール3ml、水12ml、硫酸20%水溶液60ml、酢酸エチル50mlを添加し、酢酸エチル層のみ抽出、濃縮して黄色固体を得た。

【0045】この黄色固体2gにトルエン20ml、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加し、水分の生成が認められなくなるまで沸点還流した。トルエンを減圧除去して白色固体(4,4'-ジメトキシスチルベン)を得た。

【0046】この白色固体1gのジクロロメタン溶液20mlに、 BBr_3 を添加し、室温で8時間攪拌した。ジクロロメタン反応溶液を攪拌氷水50mlに滴下し、酢酸エチル200mlを添加し、有機層を分離し、濃縮して白色粉末(4,4'-ジヒドロキシスチルベン)を得た。

【0047】この白色粉末0.5g、テトラヒドロフラン30ml、トリエチルアミン1.6ml、フェノチアジン0.005gからなる溶液に、塩化アクリロニトリル1.0mlを含むテトラヒドロフラン溶液10mlを氷冷下、0.5時間かけて滴下した。滴下後、氷冷下で1.5時間、室温で2時間攪拌した。メタノール数mlを添加し、余剰の塩化アクリロニトリルを失活させた後、トリエチル塩酸塩をフィルターで除去し、得られた溶液よりテトラヒドロフランを除去し、4,4'-ビスアクリロイルオキシスチルベンを得た。

【0048】(参考例2) 4,4'-ビフェノール2g、トリエチルアミン4ml、フェノチアジン0.005gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した。上記溶液に、塩化アクリロニトリル2.4mlを含むテトラヒドロフラン溶液10mlを氷冷下、0.5時間かけて滴

下した。滴下後、氷冷下で1.5時間、室温で2時間攪拌した。メタノール数mlを添加し、余剰の塩化アクリロニトリルを失活させた後、トリエチル塩酸塩をフィルターで除去し、得られた溶液よりテトラヒドロフランを除去し、4,4'-ビスアクリロイルオキシビフェニルを得た。

【0049】(参考例3) 4,4'-ビフェノールの代わりに、ヒドロキノン1g、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル1g、4,4'-ビスアクリロイルオキシジフェニルメタン1gをそれぞれ用いた以外は、参考例2と同様に合成し、1,4-ビスアクリロイルオキシベンゼン、4,4'-ビスアクリロイルオキシジフェニルエーテル、4,4'-ビスアクリロイルオキシジフェニルメタンを合成した。

【0050】(実施例1) ITO(インジウム錫酸化物)透明電極を有する25mm×35mm基板に、モノマー(4,4'-ビスアクリロイルオキシスチルベン)のトルエン溶液(モノマー濃度4.0wt%)をスピコート法で塗布した(回転数2000rpm)。

【0051】モノマー溶液のついた基板は加熱処理することなく、窒素雰囲気下、偏光UV光を5分間照射した。偏光UV光は、UV光源(ウシオ SPOTCURE VIS 25100)からのUV光をグランテーラプリズムを通して得た。UV照射量は5分間で、 1.0 J/cm^2 であった。

【0052】上記基板の周辺部に接着剤を塗布し、同様に作製した基板を両基板の照射偏光の偏光方向が平行になるように加圧しながら張り合わせた。セルギャップは、 $5.0 \mu\text{m}$ のラテックス球を用いて調節した。

【0053】作製した複数の空セルを真空槽内に置き、真空排気後、液晶材料(ZLI4792:メルク社製)を注入した。液晶材料注入完了後、注入口を封止した。

【0054】偏光顕微鏡クロスニコル下で観察すると、セルの回転角 90° ごとに明暗が生じ、照射UV光の偏光面が偏光子、または検光子の偏光面と一致する場合に暗視野となり、液晶が一方方向に配向しているのが、確認できた。光量計により明暗状態の光量比を測定すると、明/暗=90/1であった。

【0055】(実施例2) UV照射後、2枚の基板を 180°C 、1時間熱処理をした以外は、実施例1と同様に、液晶セルを作製した。偏光顕微鏡クロスニコル下で観察すると、液晶の配向状態は、熱処理をしなかった場合と同様であり、明暗状態の光量比は、明/暗=95/1であった。

【0056】(実施例3) 両基板の照射偏光の偏光方向が直交するように張り合わせたこと、液晶材料として、カイラル剤(S1011:メルク社製)を微量添加したZLI4792を用いた以外は、実施例1と同様に液晶セルを作製した(TNセル)。偏光顕微鏡クロスニコル下で観察すると、液晶の配向状態は、ほぼ均一であり、

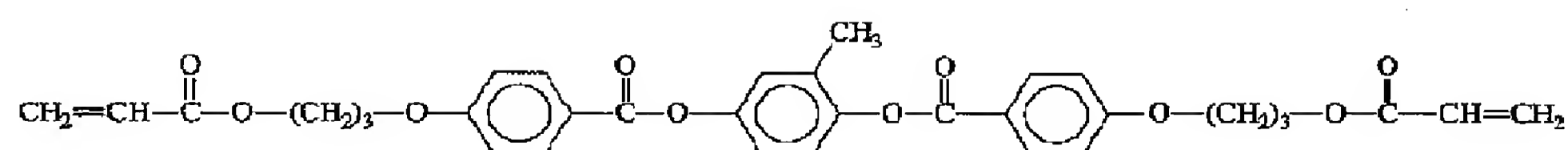
セルの回転による明暗差はわずかであった。セルに電圧を印加すると、1.8V(1kHz矩形波)印加時より、視野が暗くなり始め、5.0Vで完全な暗状態になった。

【0057】(実施例4)4,4'-ビスアクリロイルオキシスチルベンに代わりモノマーとして、1,4-ビスアクリロイルオキシベンゼン、4,4'-ビスアクリロイルオキシビフェニル、4,4'-ビフェニルジアクリレート、4,4'-ビスアクリロイルオキシジフェニルエーテル、4,4'-ビスアクリロイルオキシジフ

ェニルメタンをそれぞれ使用した以外は、実施例1と同様にセルを作製した。いずれのセルにおいても、液晶の配向が確認できた。明暗状態の光量比を測定すると、それぞれ、20/1、80/1、50/1、70/1、50/1であった。

【0058】(実施例5)4,4'-ジアクリロイルオキシスチルベンに代わりモノマーとして、下記モノマー

【化13】



を使用した以外は、実施例1と同様にセルを作製した。偏光顕微鏡クロスニコル下で観察すると、セルの回転角90°ごとに明暗が生じ、明暗状態の光量比を測定すると、80/1であった。

【0059】(実施例6)低沸点溶媒として、アセトニトリル(81.6℃)、塩化メチレン(40.0℃)、ヘキサン(68.6℃)、イソプロパノール(82.3℃)をそれぞれ使用し、スピンコート回転数を500rpmとした以外は、実施例5と同様にセルを作製した。いずれのセルにおいても、液晶の配向が確認できた。明暗状態の光量比を測定すると、それぞれ、20/1、15/1、70/1、30/1であった。

【0060】(実施例7)ITO(インジウム錫酸化物)透明電極を有する25mm×35mm基板に、モノマー(ネオペンチルグリコールジアクリレート、液体)をスピンコート法で塗布した(回転数3000rpm)。モノマーを塗布した基板に、窒素雰囲気下、偏光UV光を20分間照射した。UV照射量は4.0J/cm²であった。

【0061】上記基板を組み合わせ実施例1と同様にセルを作製した。偏光顕微鏡クロスニコル下で観察すると、セルの回転角90°ごとに明暗が生じ、液晶が一方向に配向しているのが確認できた。光量計により明暗状態の光量比を測定すると、明/暗=20/1であった。

【0062】(比較例1)ポリビニルシナメートのメチルセルソルブアセテート溶液(モノマー濃度4.0wt%)を、ITO透明電極を有する25mm×35mm基板に、スピンコート法で塗布した(回転数2000rpm)後、加熱前処理をすることなく、偏光UV光を5分間照射した。

【0063】上記基板の周辺部に接着剤を塗布し、同様に作製した基板を両基板の照射偏光の偏光方向が平行になるように加圧しながら張り合わせた(セルギャップ5.0μm)。作製した複数の空セルを真空槽内に置

き、真空排気後、液晶材料(ZLI4792:メルク社製)を注入した。液晶材料注入完了後、注入口を封止した。偏光顕微鏡クロスニコル下で観察すると、液晶は任意の方向に配向しており、明/暗比は2/1以下であった。

【0064】(比較例2)ポリビニルシナメートのメチルセルソルブアセテート溶液(モノマー濃度4.0wt%)を、ITO透明電極を有する25mm×35mm基板に、スピンコート法で塗布した(回転数2000rpm)。ホットプレートで基板を100℃、30分加熱した後、偏光UV光を5分間照射した。

【0065】180℃、1時間熱処理をした2枚の基板、熱処理をしない2枚の基板それぞれを用い、実施例1と同様に液晶セルを作製した。偏光顕微鏡クロスニコル下で観察すると、熱処理をしないセルは液晶が一方向に配向していたが(明/暗=70/1)、180℃、1時間熱処理をした基板では液晶の配向が認められなかった。

【0066】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、高温、長時間の加熱前処理工程が不要であり、生産性に優れるとともに、耐熱性等の配向安定性に優れる液晶配向膜の製造方法を提供することができる。この効果は、モノマー、オリゴマを使用することにより、また、低沸点溶媒を使用することにより達成される。

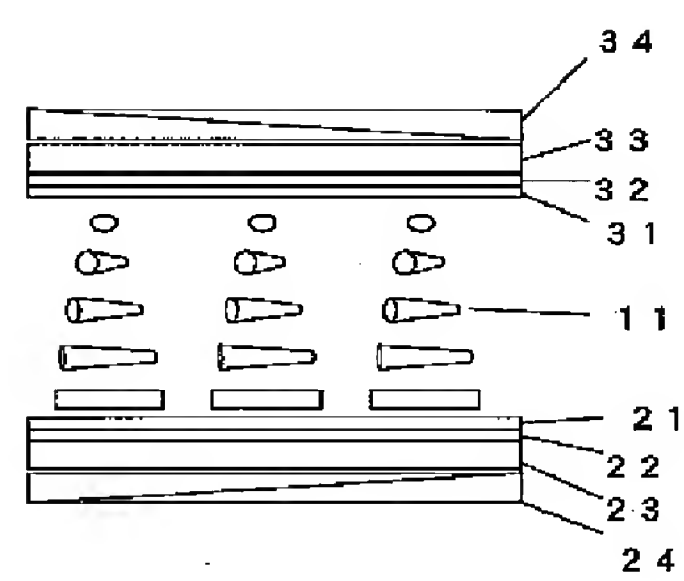
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造された液晶配向膜を使用した液晶表示装置の図である。

【符号の説明】

- 11 液晶分子
- 21、31 配向膜
- 22、32 透明電極
- 23、33 ガラス基板
- 24、34 偏光フィルム

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 五藤 智久
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 2H090 HB13Y HC05 MB14
4J011 AC04 QA03 QA04 QA12 QA13
QA15 QA19 QA22 QA23 QA24
QA32 QA33 QA38 QA39 QA45
QA46 QB03 SA01 SA02 SA04
SA06 SA12 SA21 SA22 SA31
SA32 SA34 SA63 SA64 SA74
TA07 UA01 VA01 WA10
4J100 AF11P AL04P AL08P AL09P
AL10P AL62P AL63P AL66P
AL74P BA02P BA08P BA12P
BA15P BA31P BA40P BB07P
BB18P BC04P BC43P BC53P
JA39